

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/13619

24.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 9 6 0 0

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 9 6 0 0]

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

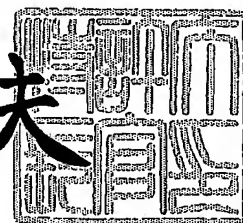
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001595

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 宮脇 孝久

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 八城 賢一

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 永田 桂

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

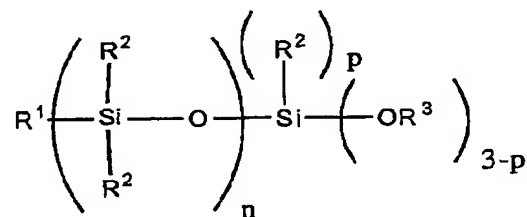
【発明の名称】 液晶シール剤組成物及びそれを用いた液晶表示パネル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 液型エポキシ樹脂組成物であって、

(1) (a) 1 分子中に 0.1 ～ 2.0 個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と、 (b) 下記式 (1) [化 1] で表されるアルコキシシリル基含有化合物

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数1～8のアルコキシ基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、カルボキシ基、エポキシ基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、フェニル基又は炭素数1～8のアルケニル基を、 R^2 は炭素数1～8のアルコキシシリル基、炭素数1～8のアルキル基又はフェニル基を、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基を、 n は0～6の整数を、 p は0～2の整数を表す。)

を脱アルコール縮合反応して得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂

(2) 潜在性エポキシ硬化剤、

(3) 粒子径が10 μ m以下の充填剤

を必須成分とすることを特徴とする液晶シール剤組成物。

【請求項 2】 さらに、

(4) 一分子中にエポキシ基を平均1.2ヶ以上有するエポキシ樹脂

を必須成分とすることを特徴とする請求項1記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 3】 前記液晶シール剤組成物中に (1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を5～30重量%含有することを特徴とする請求項1または2記載の液晶シール剤組成物。

【請求項4】 前記(2)潜在性エポキシ硬化剤が、アミン系硬化剤である請求項1～3のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項5】 アミン系硬化剤がイミダゾール系硬化剤である請求項1～4のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項6】 前記液晶シール剤中に(4)粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の充填剤を5～30重量%含有する請求項1～5記載の液晶シール剤組成物。

【請求項7】 前記液晶シール剤組成物100重量部に対して、(5)エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が $140\sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤を5～30重量%含有する請求項1～6のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の液晶シール剤組成物を用いて得られた液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は液晶表示セル用シール剤組成物および液晶表示パネルに関する。

【0001】

【従来の技術】

近年、携帯電話をはじめ各種機器の表示パネルとして軽量、高精細の特徴を有した液晶表示パネルが広く使用されるようになってきている。またその使用環境も、液晶表示パネルの用途の多様化と共に、益々厳しくなっている。さらに、液晶表示セルも高精細化、均質かつ高品位なものが望まれている。

【0002】

ところで、液晶シール剤組成物とは、液晶表示パネルを構成する部材として重要な透明電極や配向膜を適宜配した透明なガラス基板又は同プラスチック基板の間に液晶を封入し、それが外部に漏れないように封じ込めたセルを形成するために用いられるものをいい、一液型の熱硬化性樹脂組成物が広く使用されている。

【0003】

携帯電話、カーナビゲーション用表示パネルを始めとする小型液晶パネルの場合、屋外や乗用車内などで使用するため、液晶表示パネルに対して、耐衝撃性や

耐高温高湿性の向上が望まれているため、液晶シール剤組成物に対して、接着性、耐熱性が強く求められている。

【0004】

熱硬化性エポキシ樹脂組成物の接着性を向上させる手法としては、CTBN、ATBN、エーテルエラストマー等のゴム状成分、または、それらゴム状成分で変性されたエポキシ樹脂成分を多量に添加して、応力緩和性、接着性を向上させることが一般的であるが、このような場合、ゴム状成分の持つ低いガラス転移温度(T_g)の影響により、硬化体のT_gが低下し耐熱性が不十分となってしまう。

また、液晶シール剤組成物のようなエポキシ樹脂組成物の耐熱性を向上させるには、ガラス繊維、ガラス粒子、無定形シリカなどの充填剤を多量に混合する方法が行われているが、耐熱性は向上するものの、硬化体が脆くなり接着性が低下する傾向にある。

【0005】

また、液晶表示パネル分野の生産現場ではより均質で高品質な液晶表示パネルの生産性を向上させるべく、加熱接着工程時間を短縮する動きが盛んである。生産性の点からは、多数枚一括加熱圧縮接着方式が良いとされ、広く行われてきた。ところが、多数枚一括加熱圧縮接着方式では、片方の基板に液晶シール剤組成物が塗られた液晶セル構成用基板2枚組を多数組積層した状態で真空圧縮後、加熱炉にて加熱接着工程を経て生産される方式であり、それゆえ枚葉プレス加熱接着方式、すなわち、液晶セル用透明基板2枚組を一組ずつ加熱圧縮接着シールする方法が新たに提案されるに至った。

該枚葉プレス加熱接着方式の場合、例えば、特開平10-273644号公報に記載のような、(a)液状エポキシ樹脂、(b)環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c)粒径が10μm以下の充填剤、及び(d)硬化促進剤を必須成分とし、(a)成分と(b)成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤組成物が提案されている。このようなエポキシ樹脂成分や硬化剤成分が液状や低軟化点の場合、枚葉プレス加熱接着方式による加熱硬化工程では、急激

な粘度低下を引き起こすため、シール形状の断線やシール内発泡現象等を引き起こしやすい傾向にあった。また、液晶シール剤組成物の硬化物ガラス転移温度が低くなるため、耐熱性に劣る傾向にあった。

【特許文献1】

特開平10-273644号公報

特開2001-64483号公報にはエポキシ樹脂、硬化剤、エポキシ化ポリブタジエン、無機充填剤を含む液晶表示パネル用シール剤組成物が提案されている。該公報ではエポキシ化ポリブタジエン成分を必須とすることで、枚葉プレス加熱接着方式による加熱硬化工程では、急激な粘度低下を起こしにくく、シール形状保持特性の優れた、液晶表示パネル用組成物を提供することを提案している。このようなエポキシ化ポリブタジエン成分を必須とすることは枚葉プレス加熱接着方式においてシール形状保持性は優れるものの、エポキシ化ポリブタジエン成分の低いガラス転移温度の影響で、液晶シール剤組成物の硬化物ガラス転移温度が低くなるため、耐熱性に劣る傾向にあった。

【特許文献2】

特開2001-64483号公報

そこで、枚葉プレス加熱接着方式に対応可能でかつ高速生産性を発揮でき、しかもセルの接着信頼性、耐湿信頼性、耐熱特性に優れた新規な液晶シール剤組成物が強く求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、枚葉プレス適合性に富み、かつ接着信頼性、耐湿信頼性および耐熱特性に優れた液晶素子用シール剤組成物を提供することである。また、併せてその液晶シール剤組成物を用いた液晶表示セルを提供することである。

【0007】

【問題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決するため、鋭意検討した結果、1液型エポキシ樹脂組成物であって、アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、潜在性エポキシ硬化剤、充填剤を必須成分とし、必要に応じて更に、一分子中にエポキシ基を平

すなわち、本発明は、〔１〕～〔８〕の構成からなる。

(1) (a) 1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と、(b)下記式(1) [化1] で表されるアルコキシシリル基含有化合物

$$\text{R}^1 \left(\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{---Si---} \\ | \\ \text{OR}^3 \end{array} \right)_p \text{OR}^3 \quad 3-p$$

を脱アルコール縮合反応して得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂

(3) 粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の充填剤

[2] さらに、

(4) 一分子中にエポキシ基を平均 1.2 以上有するエポキシ樹脂を必須成分とすることを特徴とする [1] に記載の液晶シール剤組成物。

出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 8 3 9 9

の液晶シール剤組成物。

[4] 前記(2)潜在性エポキシ硬化剤が、アミン系硬化剤である[1]～[3]のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

[5] アミン系硬化剤がイミダゾール系硬化剤である[1]～[4]のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

[6] 前記液晶シール剤中に(4)粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の充填剤を5～30重量%含有する[1]～[5]のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

[7] 前記液晶シール剤組成物100重量部に対して、(5)エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が $140\sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤を5～30重量%含有する[1]～[6]のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載の液晶シール剤組成物を用いて得られた液晶表示パネル。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

本願発明の液晶シール剤組成物は、(1)(a)1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と(b)アルコキシシリル基含有化合物を脱アルコール縮合反応させて得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2)潜在性エポキシ硬化剤、(3)粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の充填剤[以下単に(3)充填剤と呼ぶことがある]、さらに必要に応じて、(4)一分子中にエポキシ基を平均1.2ヶ以上有するエポキシ樹脂[以下単に(4)エポキシ樹脂と呼ぶことがある]、(5)エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が $140\sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤[以下単に(5)溶剤と呼ぶことがある]、その他添加剤からなるものである。その構成成分から具体的に説明する。

【0010】

[(1) (a) 1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と(b)アルコキシシリル基含有化合物を脱アルコール縮合反応させて得

られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂]

【0011】

(a) 1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂

1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂としては、上記要件を満たすエポキシ樹脂のうち少なくとも1種であれば特に限定されない。

(a) 1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂としては例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、カルボン酸変性エポキシ樹脂、グリシジル基及びヒドロキシル基含有ラジカル共重合体等が挙げられる。

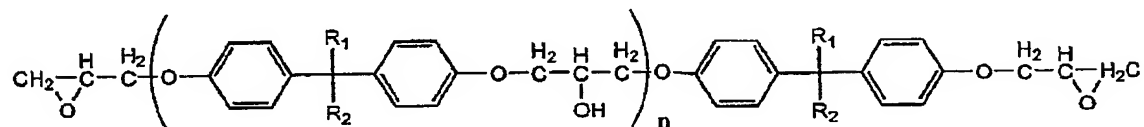
【0012】

[ビスフェノール型エポキシ樹脂]

ビスフェノール型エポキシ樹脂は、下記式(2) [化3] で表される、

【0013】

【化3】



(式中R¹、R²はメチル基または水素原子を表し、nは繰り返し数を表す。nは1以上のものを含んでいれば、nが0のものを相当量含んでいても良い。)

ビスフェノール型エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂が挙げられる。また、これらビスフェノール型エポキシ樹脂の水添物も好適に使用できる。

【0014】

[カルボン酸変性エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂中のエポキシ基の一部を、分子内に少なくとも一つのカルボキシル基を含有する化合物等を予め反応させることにより、分子内に2級ヒドロキシル基を形成させたカルボキシル変性エポキシ樹脂も好適に使用できる。この場合

、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 当量に対して、分子内に少なくと一つのカルボキシル基を含有する化合物中のカルボキシル基 0.01～0.6 当量を塩基性触媒下で反応させることにより、分子内に 2 級ヒドロキシル基を有するカルボキシル変性エポキシ樹脂が得られる。

【0015】

[グリシジル基及びヒドロキシル基含有ラジカル共重合体]

グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有ラジカル共重合性モノマー、及び、ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有ラジカルモノマー、及び、その他共重合性モノマーとの共重合物等のグリシジル基及びヒドロキシル基を併せ持ったラジカル共重合体も好適に使用可能である。

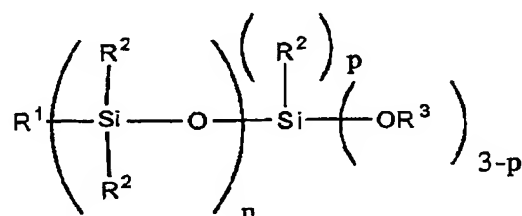
【0016】

(b) アルコキシシリル基含有化合物

本発明に用いる (b) アルコキシシリル基含有化合物は下記式 (1) [化 4]

【0017】

【化 4】



(式中、 R^1 はアルコキシ基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、カルボキシル基、エポキシ基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基を有してもよい炭素数 1～8 のアルキル基、フェニル基又は炭素数 1～8 のアルケニル基を、 R^2 は炭素数 1～8 のアルコキシシリル基、アルキル基及び又はフェニル基を、 R^3 は炭素数 1～8 のアルキル基を、 n は 0～6 の整数を、 p は 0～2 の整数を表す。) で表される化合物である。

【0018】

このようなアルコキシシリル基含有化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソ

プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン類等が挙げられる。

また、上記化合物のの部分縮合物も好適に使用可能である。

【0019】

（1）アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造法

（1）アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造方法は、特に限定されないが、例えば、特開平2001-59011号公報に記載の変性方法が挙げられる。

（1）アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造は、例えば、（a）1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を含有するエポキシ樹脂と（b）アルコキシシリル基含有化合物を仕込み、加熱して副生するアルコールを留去しながら反応させることにより行われる。反応温度は50℃～130℃、好ましくは70℃～110℃であり、全反応時間は1～24時間程度である。この反応は、（b）アルコキシシリル基含有化合物自体の重縮合反応が過剰に進行するのを防ぐために、実質的に非水条件下で行うことが望ましい。

また、上記の脱アルコール縮合反応に際しては、反応促進のために従来公知の

促進剤を使用することが可能である。促進剤の例としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ステアリン酸亜鉛等の有機金属化合物等が挙げられる。

【0020】

また、上記反応は溶剤中でも無溶剤中でも行うことができる。溶剤としては、
(a) 1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂、と
(b) アルコキシシリル基含有化合物への溶解性が良好で、且つ、これらの化合物に対して非活性な有機溶剤が好適である。このような有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤等の非プロトン性溶剤が挙げられる。

【0021】

(a) 1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂に対する (b) アルコキシシリル基含有化合物の使用割合としては、(b) アルコキシシリル基含有化合物のアルコキシシリル当量に対して、(a) 1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂のヒドロキシル当量は0.01～0.5の範囲が好ましい。こうして得られた (1) アルコキシシリル基含有シラン変性エポキシ樹脂には未反応のエポキシ樹脂成分や未反応のアルコキシシリル基含有化合物が含有されていても良い。

【0022】

(1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂として、市販のアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を好適に使用することも可能である。市販のアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、荒川化学工業社製・商品名「コンポセランE201」、「コンポセランE202」等が挙げられる。

液晶シール剤組成物中の (1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の使用量としては、全液晶シール剤に成分 (1) を5～30重量%含有することが好ましい。液晶シール剤組成物中の、成分 (1) 使用量が上記範囲内であれば、液晶シール剤組成物の粘度安定性が良好で、かつ、硬化体のT_gが高いため耐熱性に優れ、接着性が高くなるので、好ましい。

【0023】

〔(2) 潜在性エポキシ硬化剤〕

本発明において使用される(2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、50℃以上の加熱によってエポキシ樹脂に硬化反応作用を付与できる既に公知の潜在性エポキシ硬化剤を選定使用できる。

公知の潜在性エポキシ硬化剤の具体例としては、例えば、イミダゾールアダクト型硬化剤、ジシアンジアミド変性硬化剤、ジシアンジアミド、ヒドラジド系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、アミンアダクト型硬化剤、アミン／酸無水物アダクト型硬化剤、多価フェノール化合物、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。

【0024】

(2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、アミン系硬化剤を少なくとも1種含有していることが望ましい。アミン系硬化剤の具体例としては、例えば、イミダゾールアダクト型硬化剤、ジシアンジアミド変性硬化剤、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7誘導体、ジシアンジアミド、ヒドラジド系硬化剤、アミンアダクト型硬化剤等が好ましく、このうち、アジピン酸ジヒドラジド、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン等のヒドラジド系硬化剤、及び、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物等のイミダゾール系硬化剤がさらに好ましく、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物イミダゾール系硬化促進剤成分を少なくとも1種含有していることが最も好ましい。

【0025】

(2) 潜在性エポキシ硬化剤は、本発明の液晶シール剤組成物中に占める割合として2～30重量%とすることが肝要である。2重量%以上とすることで、本発明の液晶シール剤組成物の硬化が充分で、硬化物T_g、及び、接着性が良好で好ましい。また30重量%以下とすることで未反応硬化剤の存在を低いレベルとすることが出来る点で好ましい。

【0026】

〔液晶セル製造時のプレキュア工程におけるアミン系硬化剤の作用効果〕

(1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂は、その分子中に (b) アルコキシシリル基含有化合物に由来するアルコキシ基を有している。このアルコキシ基は、液晶表示セルを製造する際の液晶シール剤プレキュア工程において、(b) アルコキシシリル基含有化合物のゾルゲル硬化が進行し、実質的に完全に脱アルコール化され、残存していないことが、パネル貼り合わせ後のシール外観が良好となり望ましい。プレキュア工程でのアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂のゾルゲル硬化が不十分であると、枚葉ホットプレスによる加熱圧着工程の際に、シール内の残存アルコキシシリル基による脱アルコール縮合反応が進行し、シール内発泡等のシール外観の低下を引き起こす可能性がある。

アミン系硬化剤が存在すると、後述する通常 $60^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ の温度で実施されるプレキュア工程において、ゾルゲル硬化による脱アルコール縮合反応がより促進されるため、プレキュア工程後に実質的にアルコキシ基が存在しない状態になるため、好ましい。このアミン系硬化剤は、以降の加熱硬化工程においてエポキシ樹脂成分の硬化剤としても機能することは言うまでもない。

【0027】

(3) 粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の充填剤

本発明で用いる (3) 粒子径が $10\ \mu\text{m}$ の充填剤には、通常電子材料分野で充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機充填剤が挙げられる。また、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びこれらと共重合可能なモノマー類を共重合した共重合体、コアシェル型アクリル粒子等の公知の有機充填剤も使用可能である。

市販の有機充填剤も好適に使用可能である。市販の有機充填剤としては例えば、ゼオン化成社製 商品名「F351」等が挙げられる。

また、これら (3) 充填剤を予めエポキシ樹脂やシランカップリング剤等でグラフト化変性させてのち使用することも可能である。

本発明で用いる (3) 充填剤の最大粒径はレーザー法で $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以下である。(3) 充填剤の最大粒子径値が上記範囲であれば、液晶セル製造時のセルギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。

本発明で使用する (3) 粒子径が $10\ \mu\text{m}$ の充填剤の使用量は、全液晶シール剤中に、5～30重量%の含有量が好ましく、10～20重量%がより好ましい。充填剤の使用範囲が上記範囲内であれば、液晶シール剤組成物のガラス基板上への塗布安定性が良好で、セルギャップ幅の寸法安定性も良好である。

【0028】

(4) 1分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂

本発明の液晶シール剤組成物には、(1) アルコキシシリル基含有エポキシ樹脂に加えて、アルコキシシリル変性されていないエポキシ樹脂を併用することも可能である、併用するエポキシ樹脂としては1分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上有するエポキシ樹脂とすることが望ましく、好ましくは1分子中にエポキシ基を重量平均1.7個以上、特に好ましくは重量平均2個以上6個以下であることがさらに好ましい。1分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上とすることにより耐熱性が向上し好ましい。これらのエポキシ樹脂はそれぞれ単独でも相異なる樹脂の混合物であってもよく室温で固体または液体に関わらず使用できる。

【0029】

これらのエポキシ樹脂は所定量のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂又はその混合物であれば特に制限はなく、単官能性エポキシ樹脂と多官能性エポキシ樹脂の混合物または多官能エポキシ樹脂の単独または混合物を用いることができる。また更にはそれらの変性エポキシ樹脂なども好ましく使用できる。液晶シール剤組成物中のエポキシ樹脂の官能基数は液体クロマトグラフィーで分取しエポキシ基当量と重量平均分子量とから該エポキシ樹脂固有の官能基数を求めることが出来る。

【0030】

(4) 1分子中にエポキシ基を1.2個以上有するエポキシ樹脂の具体例とし

て、例えば、脂肪族グリシジルエーテル化合物、芳香族グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型グリシジルエーテル化合物、脂肪族グリシジルエステル化合物、芳香族グリシジルエステル化合物、脂肪族グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族グリシジルエーテルエステル化合物、脂環式グリシジルエーテル化合物、脂肪族グリシジルアミン化合物、ビスフェノール型グリシジルエーテル化合物、芳香族グリシジルアミン化合物、ヒダントイン型グリシジル化合物、ビフェニル型グリシジル化合物、ノボラック型グリシジルエーテル化合物、グリシジル基含有（メタ）アクリル系共重合体、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。なおこれら以外のエポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂でも併用することができることは言うまでもない。

【0031】

[変性エポキシ樹脂]

(4) 1分子中にエポキシ基を1、2個以上有するエポキシ樹脂として、アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂以外の変性エポキシ樹脂も、本発明シール剤組成物の特性を損なわない範囲で、混合して使用することも可能である。変性エポキシ樹脂の具体例として例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂（CTBN、ATBN等による変性）、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂、エーテルエラストマー添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。本発明の液晶シール剤組成物では、ゴム状変性物がエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが特に好ましい。これら変性エポキシ樹脂を併用した場合、液晶シール剤組成物の応力緩和性が向上し、さらに優れた接着強度が発現する傾向にある。

【0032】

(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が140～220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤

本発明の液晶シール剤組成物では、ディスペンス塗布性やスクリーン印刷性を向上させるために、(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が140～220℃の

範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤を使用することが可能である。

本発明で使用する (5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が 140～220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤の使用量としては成分 (5) を除いた液晶シール剤成分 100 重量部に対して、5～30 重量%が好ましい。溶剤の使用量が上記範囲内であれば、ガラス基板等の被着体に対する濡れ性が良好で、且つ、ディスペンス塗布性やスクリーン印刷性が良好で好ましい。

また、その (5) 溶剤としてはエポキシ樹脂と相溶し、且つ、エポキシ樹脂に対して不活性な沸点が 140～220℃の範囲にあるすでに公知の非プロトン性高沸点溶剤から選ばれて良い。

(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が 140～220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性でかつ非プロトン性溶剤の具体的な例をあげると、例えば、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンの如きケトン系溶剤、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレンジブチルエーテル等のエーテル系溶剤、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤が好ましい例として挙げられる。

プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のプロトン系溶剤を使用した場合、液晶シール剤の貯蔵中に (1) アルコキシシリル基含有エポキシ樹脂の脱アルコール反応が促進され、液晶シール剤組成物の粘度安定性が損なわれる傾向にあるので、好ましくない。

【0033】

[その他添加剤]

本発明では必要に応じて更に、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等の添加剤の使用が可能である。

【0034】

[液晶シール剤組成物の調整方法]

本願発明の液晶シール剤組成物の調整は、(1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2) 潜在性エポキシ硬化剤、(3) 粒子径が 10 μ m 以下の充填剤、必要に応じ (4) 一分子中にエポキシ基を平均 1.2 以上有するエポキ

シ樹脂、(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が $140\sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤、その他添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く、特に限定はない。

混合に、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機等すでに公知の混練機械を介して行い、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵、輸送される。

【0035】

[液晶シール剤組成物の物性]

液晶シール剤組成物の硬化前の粘度としては特に限定はないが、E型粘度計による 25°C 粘度が $1\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が好ましく、 $5\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲がより好ましく、 $10\sim 200\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が最も好ましい。本願発明の液晶シール剤組成物は予め加熱養生等の方法で前記した範囲の粘度調製を経て製造してもよい。

またE型粘度計のローター番号を同一とする、例えば、毎分10回転のズリ速度から求められた 5rpm 粘度値と毎分1回転のズリ速度から求めた 0.5rpm 粘度値との比(5rpm 粘度値/ 0.5rpm 粘度値)で表されるチクソ指数には、特に制約は無いが、好ましくは $1\sim 10$ の範囲であることがよい。

【0036】

[液晶表示セルの製造方法について]

本願発明の液晶表示セルは、例えば、本願発明の液晶シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、 $60\sim 110^{\circ}\text{C}$ でプレキュアー後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ で熱圧縮処理し、該対基板を $3\sim 7\mu\text{m}$ の範囲で均質な厚みに接合固定させる方法により製造される。

その際、液晶シール剤組成物を完全硬化させて接着シールする際には事前にプレキュアー処理を行い、液晶シール剤組成物中の脱メタノール成分、揮発成分を取り除くことが必要である。

一般的なプレキュアー条件としては温度が $60^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲、乾燥時間

として5～60分である。高温化するほど短時間乾燥にすることが好ましい。110℃を超えたプレキュアであっても脱溶剤化は可能であるが、硬化反応の進行でセルギャップ幅の精度が低下する傾向にあり注意が必要である。

用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げらる。前記した基板群では当然のこととして酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工された、いわゆる液晶セル構成用ガラス基盤または同プラスチック基板が用いられる。

【0037】

基板に液晶シール剤組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行うことができる。また、塗布後は、必要に応じて予備乾燥後、張り合わせ、加熱圧縮接着シールする方法で接合するが、その際の加熱硬化条件としては特に制約するものではなく、およそ100～160℃で24～0.5時間である。

【0038】

また、熱圧縮・接着工程を枚葉熱プレスでもって実施する際は、仮接着性を確保出来る条件、特に制約するものではないが、好ましくは100～160℃で2～10分程度接合後、圧を開放、取り出し、引き続き同温度下に調整された加熱オーブン中で完全硬化養生させるなどの2段または複数の加熱工程や養生工程を経て製造しても良い。

ここで、枚葉熱プレスとは、一セット枚ずつ接合する仕様の熱プレス機を意味し、真空下に熱を加えることが出来る枚葉熱プレス機器を真空枚葉熱プレス、または、大気圧下で熱板を介して強制的に加熱圧縮接着するタイプの剛体枚葉熱プレスとが知られている。いずれの枚葉熱プレス方式であってもよい。

また前記した熱圧縮・接着工程を前記枚葉熱プレス等とは別に多段熱プレスとすることもできる。

【0039】

[液晶表示パネル]

また本願発明の液晶表示パネルとは、本願発明の液晶シール剤組成物をガラス

製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはデイスペンス塗布し、60～110℃でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100～160℃で熱圧縮処理し、該対基板を3～7 μm の範囲で均質な厚みに接合固定させることで得られ、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液硬化型、又は、紫外線硬化型液晶シール材組成物で封孔させて得られた液晶表示素子である。2液硬化型、又は、紫外線硬化型液晶シール材組成物としては既に公知のものを使用して良く特に限定はない。

【0040】

液晶材料にも制約は無く例えばネマチック液晶や強誘電液晶等が好適である。

本願発明で得られた液晶表示素子としては、例えば、エム シャット (M S chadt) とダブリュ ヘルフリッヒ (W Helfrich) らが提唱したTN型 (Twisted Nematic) の液晶素子あるいはSTN型 (Super Twisted Nematic) の液晶素子、または、クラーク (N A Clark) とラガウェル (S T Lagerwall) により提唱された強誘電型液晶素子、また薄膜トランジスター (TFT) を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されたものではない。実施例記載の%、部とはそれぞれ重量%、重量部を意味する。また、実施例で用いた原材料種 (略記号) は以下の通りである。

【0042】

[試験方法]

(液晶シール剤の硬化体ガラス転移温度測定)

液晶シール剤の硬化体膜厚が100 μm 厚になるように薄膜上に塗布し、90℃、10分でプレキュア処理後、さらに、120℃、60分加熱処理し、約100 μm 厚の硬化体を作成した。硬化体の動的粘弾性測定には、東洋精機製作所製「レオグラフソリッドL-1R」を使用し、10Hzの周波数で、5℃/分の等

速昇温測定を行うことにより、損失正接 ($\tan \delta$) のピークトップ温度をガラス転移温度 (T_g) として算出した。

【0043】

(接合シール試験)

実施例 1 に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用テストセルを 20 倍拡大鏡で拡大して観察し、シールラインの乱れの有無、およびシール発泡の発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

【0044】

(接着性試験)

JIS K6850 に従い実施した。被着体には SUS304 を使用した。被着体に液晶シール剤組成物を 25mm×10mm の面積で塗布し、試験片を 90℃、10 分プレキュア処理した後、貼り合わせて治具で固定した後、120℃、60 分加熱処理を行い、接着試験片を作成した。引張り試験機 (インテスコ社製) にて、せん断接着強度を測定した。接着強度が 20MPa 以上のものを接着性が良好として記号○で、また 10MPa 以上 20MPa 未満であった場合を接着性がやや劣るものとして記号△で、10MPa 未満であった場合を接着性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

【0045】

(耐熱接着性試験)

接着性試験の項と同様に作成した接着試験片を 120℃ の条件下で、接着性試験と同様にせん断接着強度を測定した。接着強度が 20MPa 以上のものを接着信頼性が良好として記号○で、また 10MPa 以上 20MPa 未満であった場合を接着信頼性がやや劣るものとして記号△で、10MPa 未満であった場合を接着信頼性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

【0046】

(接着信頼性試験)

接着性試験の項と同様に作成した接着した接着試験片を 121℃、2 気圧、湿度 100% の条件でプレッシャークッカーテストを行い、接着性試験と同様にせん断接着強度を測定した。接着強度が 20MPa 以上のものを接着信頼性が良好

として記号○で、また10MPa以上20MPa未満であった場合を接着信頼性がやや劣るものとして記号△で、10MPa未満であった場合を接着信頼性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

【0047】

[使用原材料等]

(1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂

アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂として、以下に示す合成例1、合成例2のアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、及び、市販品として荒川化学工業製・商品名「コンポセランE202」（テトラアルコキシシリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量285g/eq）を選定使用した

【0048】

(合成例1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造1

攪拌機、コンデンサー付き分水器、温度計、窒素気流管を備えた、4つ口フラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業製・商品名エピクロン830S、エポキシ当量175g/eq）900gに、メチルエチルケトン200gを加え、Nフェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業製・商品名KBM573）を5g添加し、60℃に加熱し均一分散させた。さらにテトラメトキシシラン（信越化学工業製・商品名KBM04）400g添加し、さらにジブチル錫ジラウレート（日東化成社製・商品名ネオスタンU-100）1gを加え、80℃で、生成するメタノールを留去しながら5時間加熱処理を行い、さらに、同様の温度で減圧処理を行うことにより、メチルエチルケトンを留去し、メトキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を製造した。得られたメトキシシリル変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は305g/eqであった。

【0049】

(合成例2) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造2

攪拌機、コンデンサー付き分水器、温度計、窒素気流管を備えた、4つ口フラスコに、グリシジル基、及び、ヒドロキシル基含有アクリル系樹脂（三井化学製・商品名アルマテックスPD1700、エポキシ当量175g/eq、ヒドロキシル当量1100g/eq）900gに、メチルエチルケトン200gを加

え、60℃に加熱し均一分散させた。さらにテトラメトキシシラン（信越化学工業製・商品名KBM04）200g添加し、さらにジブチル錫ジラウレート（日東化成社製・商品名ネオスタンU-100）1gを加え、80℃で、生成するメタノールを留去しながら5時間加熱処理を行い、さらに、同様の温度で減圧処理を行うことにより、メチルエチルケトン留去し、メトキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を製造した。得られたメトキシシリル変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は916g/eqであった。

【0050】

（2）潜在性エポキシ硬化剤

潜在性エポキシ硬化剤として、ヒドラジド系硬化剤として1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン（味の素社製・商品名アミキュアVDH-J）、イミダゾール系硬化剤として、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン（四国化成社製・商品名キュアゾール2E4MZ-A）、フェノール系硬化剤成分として、キシリレンフェノール樹脂である三井化学製・商品名ミレックスXLC-3L（軟化点；71℃）を選定使用した。

【0051】

（3）粒子径が10μm以下の充填剤

粒子径が10μm以下の充填剤としては、無定形シリカとして信越化学製品・商品名「MU-120」（電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒子サイズ0.07μm）を、無定形アルミナとしてバイコウスキー社製・商品名「バイカロックスCR-10」（粒子径8μm以下）、有機充填剤としてゼオン化成社製・商品名「F351」をそれぞれ選定使用した。

【0052】

（4）エポキシ樹脂

エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（三井化学社製・商品名エポミックR-140P；エポキシ当量185g/eq.）、O-クレゾールノボラックエポキシ樹脂（日本化薬社製・商品名；EOCN-1020-75；エポキシ当量200g/eq.、軟化点75℃）、及び、以下の合成例3に

よるアクリルゴム変性エポキシ樹脂を選定使用した。

【0053】

(合成例3)

アクリルゴム変性エポキシ樹脂の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコ中に、液状エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポミックR-140P・三井化学社製）600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート350g、グリシジルメタクリレート20g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレロニトリル1g、及びアゾビスイソブチロニトリル2gを加え反応系内に窒素を導入しながら70℃で3時間反応させ更に90℃で1時間反応させた。次いで110℃の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径が0.05 μ mの微架橋型アクリルゴム微粒子が均一に分散したアクリルゴム変性エポキシ樹脂を得た。

【0054】

(5) 溶剤

エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が140～220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤として、プロピレングリコールジアセテート（ダウケミカル製・商品名「ダウノールPGDA」）（沸点；191℃）を選定使用した。

【0055】

実施例1

プロピレングリコールジアセテート（ダウケミカル社製・商品名ダウノールPGDA）15部にキシリレンフェノール樹脂（三井化学製・商品名ミレックスXLC-3L）30部、オークレゾールノボラックエポキシ樹脂（日本化薬製、商品名EOCN-1020-75）10部を加熱溶解し、さらに、合成例1のアルコキシルシリル基含有変性エポキシ樹脂を15部、合成例2のアクリル変性エポ

キシ樹脂 10 部、キュアゾール 2 E 4 M Z - A 3 部、充填剤として M U - 1 2 0 2 部、C R - 1 0 1 5 部を、ミキサーで予備混合し、次に 3 本ロールで固体原料が $5 \mu\text{m}$ 以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶シール剤組成物 (P 1) を得た。

液晶シール剤組成物 (P 1) は、なお、E 型粘度計による 25°C 初期粘度が $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。液晶シール剤組成物 (P 1) の接合シール試験結果、硬化体のガラス転移温度測定結果、接着性試験結果、耐熱接着性試験結果、接着信頼性試験結果はそれぞれ表 2 に示した。

【0056】

接合シール試験は以下のように実施した。液晶シール剤組成物 (P 1) の 100 部に対し、 $5 \mu\text{m}$ のガラス短繊維スペーサーの 5 部を配合し、十分混合して得た真空脱気組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板 (以下の記載では単に I T O 基板と呼ぶ) に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の合計 4 セルからなるパターンをディスペンサー塗布し、シール剤塗布幅約 0.7 mm 、シール剤塗布厚み約 $22 \sim 25 \mu\text{m}$ からなる I T O 基板を得た。その後、 90°C 熱風乾燥器で 10 分乾燥し、対になるべき別の I T O 基板を載せ、位置合わせ後に、プレス圧 $0.03 \text{ MPa}/\text{cm}^2$ 、 $160^{\circ}\text{C}/6 \text{ 分}$ 、常陽工学製の剛体枚葉熱プレスにて一次接合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは 1 サンプルも無く、所望の $5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ セルギャップ厚みを持つ液晶表示用セル基板がすべてのセルで製造可能であった。

【0057】

実施例 2 ～ 6

表 1 の処方に従って配合し、実施例 1 と同様にして本発明請求範囲内の液晶シール剤組成物を製造し、実施例 1 と同様に評価した。

【0058】

比較例 1 ～ 3

アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を使用せず、添加剤成分としてシランカップリング剤成分を使用した以外は実施例 1 と同様にして、液晶シール剤組

成物（C1～C3）を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0059】

表2の結果から明らかなように、本発明の液晶シール剤組成物は、枚葉熱プレス適性、接着性、耐熱性（耐熱接着性）、接着信頼性に優れることが確認された。

【0060】

一方、比較例1、比較例2、及び、比較例3はアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を使用していないため、枚葉熱プレス適性、及び、耐熱特性、接着信頼性が劣っている。

【0061】

【表 1】

表 1

組成物		実施例						比較例		
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	C1	C2	C3
(1)アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂	合成例 1	15	-	-	-	-	-	-	-	-
	合成例 2	-	25	-	-	-	-	-	-	-
	コンボセラン E202	-	-	15	20	25	28	-	-	-
	アミキュア VDHT-J	-	-	-	10	10	-	-	-	-
(2)エポキシ樹脂用潜在性硬化剤	キュアゾール 2E4MZ-A	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ミレックス XLC-3L	30	25	30	-	-	41	35	35	30
	MU-120	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	CR-10	15	14	15	15	15	15	20	20	15
(3)充填剤	F351	-	-	-	-	-	11	-	-	-
(4)分子内に 12 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂	エポミック R140P	-	3	2	-	25	-	-	10	15
	EOCN-1020-75	10	-	8	15	-	-	10	-	-
	合成例 3	10	10	10	10	20	-	10	10	10
(5)溶剤	ダウノール PGDA	15	18	15	15	-	-	15	15	5
添加剤	KBM403	-	-	-	-	-	-	5	5	20

(1)アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂:

- ・合成例 1: ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂の N-フェニル-3-アミプロピルトリメトキシジアン変性品
- ・合成例 2: グリシジル基、及び、ヒドロキシ基含有アクリル系重合体の N-フェニル-3-アミプロピルトリメトキシジアン及びテトラメトキシジアン変性品
- ・コンボセラン E202; 荒川化学工業社製、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂のテトラメトキシジアンオリゴマー変性品

(2)エポキシ樹脂用潜在性硬化剤:

- ・アミキュア VDHT-J; 味の素社製、1,3-ビス(ヒドロキシカルホエチル)-5-イソプロピルピリジン、
 - ・キュアゾール 2E4MZ-A; 2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン
- (3)充填剤:
- ・MU-120; 信越化学工業製、微粒子シリカ
 - ・CR-10; パイコウスケー社製、無定形アルミナ
 - ・F351; セオン化成製、コアシェルアクリル粒子

- (4)分子内に 12 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂:
- ・エポミック R140P; 三井化学製、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂
- ・EOCN-1020-75; 日本化薬製、O-クレゾール/ポリブタジエポキシ樹脂
- ・合成例 3; アクリルゴム変性エポキシ樹脂

- (5)ダウノール PGDA; ダウケミカル製、プロピレングリコールシアセート

添加剤

- ・KBM403; γ-グリシドキシプロピルトリメトキシジアン

【0062】

【表 2】

表2 試験結果

例番号 試験項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
液晶シール剤組成物	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	C 1	C 2	C 3
硬化体ガラス転移温度 測定結果 (°C)	133	130	135	142	145	148	115	101	115
接合シール試験結果 シールラインの乱れ有無 シール内発泡の有無 枚葉熱プレス適性	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	有り 有り 不適	有り 有り 不適	有り 有り 不適
接着試験結果	○	○	○	○	○	○	△	○	○
耐熱接着性試験結果	○	○	○	○	○	○	△	×	△
接着信頼性試験結果	○	○	○	○	○	○	△	×	×

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、枚葉プレス加熱接着方式に適合し、その際の接着性、接着信頼性が高く、さらに耐熱性が高い1液型液晶シール剤組成物の提供及び液晶表示パネルの製造が可能となった。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 枚葉プレス適合性に富み、かつ接着信頼性や耐湿信頼性、耐熱特性に優れた液晶素子用シール剤組成物及び液晶表示セルを提供すること。

【手段】 (1) (a) 1分子中に0.1～2.0個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂、及び(b) アルコキシシリル基含有化合物を脱アルコール反応させて得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2) 潜在性エポキシ硬化剤、(3) 粒子径が10 μ m以下の充填剤、さらに必要に応じて、(4) 1分子中にエポキシ基を平均1.2ヶ以上有するエポキシ樹脂、(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が140～220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤を成分とする液晶シール剤組成物とする。

【効果】 本発明の1液液晶シール剤は、枚葉プレス加熱接着方式に適合し、その際の接着性、接着信頼性が高く、さらに耐熱性が高い液晶表示パネルの製造を可能とする。

【選択図】 なし

特願 2002-319600

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

2. 変更年月日

2003年11月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目5番2号

氏 名

三井化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.